

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/088748 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/88, 4/86, 4/90, 4/92, 8/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003736

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 4 日 (04.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-070260 2004 年 3 月 12 日 (12.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND

TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区
霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 日本科学冶金株式
会社 (NIPPON KAGAKU YAKIN CO., LTD.) [JP/JP];
〒5728558 大阪府寝屋川市大成町 1 2 番 3 2 号 Osaka
(JP).

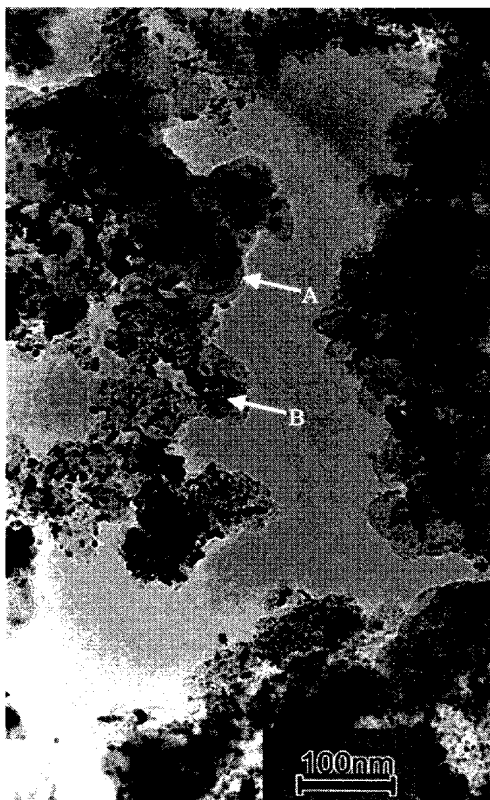
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤原 直子 (FU-
JIWARA, Naoko) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑
丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研
究所関西センター内 Osaka (JP). 安田 和明 (YASUDA,
Kazuaki) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目
8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西セ
ンター内 Osaka (JP). 上田 厚 (UEDA, Atsushi) [JP/JP];
〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立
行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Os-
aka (JP). 宮崎 義憲 (MIYAZAKI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: ANODE CATALYST FOR SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子形燃料電池用アノード触媒



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an anode catalyst for solid polymer fuel cells comprising a first supporting step wherein at least one element selected from group 4 elements, group 5 elements and group 6 elements of the periodic table is adhered to a conductive carrier and then the resulting is subjected to a heat treatment in a non-oxidizing atmosphere, and a second supporting step wherein platinum and ruthenium are adhered to the supporting carrier which is obtained in the first supporting step and then the resulting is subjected to a heat treatment in a non-oxidizing atmosphere. Also disclosed is an anode catalyst for solid polymer fuel cells obtained by such a method wherein the catalyst metal component is uniformly supported by the conductive carrier in a highly dispersed manner. This anode catalyst for solid polymer fuel cells exhibits excellent performance as a catalyst, in particular, it has excellent carbon monoxide oxidation characteristics and alcohol oxidation characteristics.

(57) 要約: 本発明は、周期律表の 4 族に属する元素、5 族に属する元素及び 6 族に属する元素から選ばれた少なくとも一種の元素を導電性担体に付着させた後、非酸化性雰囲気下において熱処理する第一担持工程と、第一担持工程で得られた担持体に、白金及びルテニウムを付着させた後、非酸化性雰囲気下において熱処理する第二担持工程を含む、固体高分子形燃料電池用アノード触媒の製造方法、並びに該方法で得られる触媒金属成分が、導電性担体上に、均質に高分散に担持された固体高分子形燃料電池用アノード触媒を提供する。本発明によれば、固体高分子形燃料電池用アノード触媒として優れた性能を有し、特に、一酸化炭素酸化特性、アルコール酸化特性などに優れた触媒が得られる。

WO 2005/088748 A1



5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立
行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Os-
aka (JP). 谷光 力 (TANIMITSU, Tsutomu) [JP/JP]; 〒
5728558 大阪府寝屋川市大成町 1 2 番 3 2 号 日本科
学冶金株式会社商品開発研究所内 Osaka (JP). 塩崎 雪
乃 (SHIOZAKI, Yukino) [JP/JP]; 〒5728558 大阪府寝
屋川市大成町 1 2 番 3 2 号 日本科学冶金株式会社商
品開発研究所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 三枝 英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.); 〒
5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜
T N K ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

固体高分子形燃料電池用アノード触媒

技術分野

[0001] 本発明は、固体高分子形燃料電池用アノード触媒およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池は、低温で動作可能であって小型化が可能であり、携帯用の小型電源として注目を集めている。固体高分子形燃料電池の供給燃料としては、水素ガスの他、天然ガス、メタノール等を改質した改質ガスや液体燃料としてメタノールが直接用いられている。

[0003] しかしながら、改質ガス中には一酸化炭素などの触媒被毒物質が含まれており、また、液体燃料としてメタノールを用いる場合、メタノールの酸化過程において触媒被毒が問題となる。このため、改質ガスやメタノールを燃料とする場合には、使用に伴って触媒性能が大きく低下するという問題点がある。

[0004] 一方、一酸化炭素酸化特性やメタノール酸化特性に優れた触媒として、白金-ルテニウムが知られているが、燃料電池として実用化するためには十分な性能を有するものとはいえず、更に触媒性能を向上させることが望まれている。

[0005] 一酸化炭素酸化特性やメタノール酸化特性を向上させた触媒として、白金-ルテニウムをベースとして更に第三元素を加えた触媒成分を、カーボン等の導電性担体に担持させた触媒が知られている。例えば、下記特許文献1には、白金塩及びルテニウム塩に加えてレニウム、タンタル、金等の第三成分の金属塩を含む混合溶液を用い、これらの三成分を導電性担体に同時に担持させることによるアノード触媒の製造方法が開示されている。しかしながら、この方法では、一酸化炭素やメタノールの酸化に対して有効な白金ルテニウム系合金以外に、白金-タンタル合金などが生成して均質性が損なわれやすく、十分な耐一酸化炭素被毒特性を有する触媒を得ることは困難である。

[0006] また、下記特許文献2及び特許文献3には、炭素材料に白金を担持させ、次いで、ルテニウムを担持させた後、第三成分として、モリブデン又はタングステンを担持させ

ることによる合金触媒の製造方法が開示されている。しかしながら、この方法では、三段階で金属成分を担持させるために熱処理回数が多く、しかも、熱処理温度も600～900℃程度という高温であるために、触媒粒子の成長が生じて、触媒活性が低下し易いという欠点がある。

特許文献1: 米国特許第3506494号

特許文献2: 特開2001-15120号公報

特許文献3: 特開2001-15121号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、固体高分子形燃料電池用アノード触媒として優れた性能を有し、特に、一酸化炭素酸化特性、アルコール酸化特性などに優れた触媒を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者は、上記した目的を達成するために鋭意研究を重ねてきた。その結果、周期律表の4族に属する元素、5族に属する元素及び6族に属する元素から選ばれた少なくとも一種の元素を導電性担体に担持させた後、該担体に白金とルテニウムを同時に担持させるという二段階の担持方法を採用し、更に、各担持工程において非酸化性雰囲気下で比較的低温で熱処理する方法によれば、従来の方法で得られた触媒と比較して、触媒金属成分が均質に高分散したものとなることを見出した。そして、得られた触媒は、固体高分子形燃料電池のアノード用触媒として優れた性能を発揮し、特に、一酸化炭素酸化特性、アルコール酸化特性などが良好であることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

- [0009] 即ち、本発明は、下記の固体高分子形燃料電池用アノード触媒及びその製造方法を提供することである。

1. 周期律表の4族に属する元素、5族に属する元素及び6族に属する元素から選ばれた少なくとも一種の元素を導電性担体に付着させた後、非酸化性雰囲気下において熱処理する第一担持工程と、
第一担持工程で得られた担持体に、白金及びルテニウムを付着させた後、非酸化性

雰囲気下において熱処理する第二担持工程を含む

固体高分子形燃料電池用アノード触媒の製造方法。

2. 第一担持工程及び第二担持工程における熱処理温度が、それぞれ200〜600℃である上記項1に記載の方法。

3. 上記項1の方法によって得られた、導電性担体上に、触媒金属成分として、白金、ルテニウム、並びに周期律表の4族に属する元素、5族に属する元素及び6族に属する元素から選ばれた少なくとも一種の元素を担持させてなる固体高分子形燃料電池用アノード触媒。

4. 導電性担体上に、触媒金属成分として、白金、ルテニウム、並びに周期律表の4族に属する元素、5族に属する元素及び6族に属する元素から選ばれた少なくとも一種の元素を担持させてなる触媒であって、該触媒金属成分の比表面積が、 $60\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用アノード触媒。

5. 上記項3のアノード触媒を含む固体高分子形燃料電池。

6. 上記項4のアノード触媒を含む固体高分子形燃料電池。

[0010] 以下、本発明の固体高分子形燃料電池用アノード触媒の製造方法及び得られたアノード触媒について具体的に説明する。

[0011] アノード触媒の製造方法

本発明の製造方法では、周期律表の4族に属する元素、5族に属する元素及び6族に属する元素から選ばれた少なくとも一種の元素(以下、「第三成分元素」ということがある)を導電性担体に担持させる第一担持工程と、該担体に白金とルテニウムを同時に担持させる第二担持工程からなる二段階の担持方法を採用することが必要である。以下、各工程について具体的に説明する。

[0012] (1)担体

導電性担体としては、特に限定はなく、従来から固体高分子形燃料電池用アノード触媒において用いられている各種の担体を用いることができる。特に、本発明では、耐食性、導電性等に優れ、比表面積も大きいことから、カーボンブラックを担体として用いることが好ましい。特に、BET法により求めた比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 程度の範囲内にあるカーボンブラックを用いることが好ましい。この様な担体の具

体例としては、Vulcan XC-72(キャボットコーポレーション社製)の商標名で市販されているカーボンブラックを挙げることができる。

[0013] (2) 第一担持工程

第一の担持工程では、第三成分元素(周期律表の4族に属する元素、5族に属する元素及び6族に属する元素から選ばれた少なくとも一種の元素)を導電性担体に付着させた後、非酸化性雰囲気下で熱処理を行う。

[0014] 導電性担体に第三成分元素を付着させる方法については、特に限定的ではないが、通常、第三成分元素を含む溶液中に導電性担体を浸漬する方法によれば、効率良く第三成分元素を付着させることができる。

[0015] 第三成分元素の具体例としては、周期律表4族に属する元素として、チタン、ジルコニウム及びハフニウムを挙げることができ、5族に属する元素として、バナジウム、ニオブ及びタンタルを挙げることができ、6族に属する元素として、クロム、モリブデン及びタングステンを挙げることができる。これらの元素は、一種単独又は二種以上同時に担持させることができる。

[0016] これらの元素の中で、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン等が特に良好な触媒性能を示す。

[0017] 第三成分元素を担持させるために用いる溶液としては、第三成分元素を含む化合物を均一に溶解した溶液であれば特に限定なく使用できる。溶媒としては、例えば、水その他、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、シクロヘキサン、アセトン、 γ -ブチラクトン、ジクロロメタン、酢酸メチル、トルエン、アセトニトリル等の各種有機溶媒を用いることができる。また、これらの混合溶媒を用いても良い。

[0018] 第三成分元素を含む化合物としては、使用する溶媒に可溶性の化合物であれば、特に限定なく使用できる。例えば、水、アルコール等を溶媒とする場合には、塩化チタン、塩化バナジウム、塩化クロム、塩化ジルコニウム、塩化ニオブ、塩化モリブデン、塩化ハフニウム、塩化タンタル、塩化タングステン等の塩化物を用いることができる。

[0019] 溶液中の第三成分元素を含む化合物の濃度については、特に限定はないが、通常、金属分の濃度として、1〜10重量%程度の範囲内において効率の良い担持が可能である。

- [0020] 導電性担体の添加量については、後述する溶媒を揮発させて除去する方法では、溶液中に含まれる第三成分元素がそのまま担体上にほぼ全量担持されるので、目的とする第三成分元素の担持量に基づいて適宜決めればよい。
- [0021] 上記した方法で第三成分元素を含む溶液に担体を浸漬し、十分に攪拌して担体を均一に分散させた後、溶媒を除去し、次いで、非酸化性雰囲気下において熱処理を行えばよい。
- [0022] 溶媒を除去する方法については、特に限定はないが、通常は、使用した溶媒の沸点を下回る温度、例えば、沸点より5〜20℃程度低い温度において溶媒を揮発させればよい。
- [0023] 熱処理の雰囲気については、非酸化性雰囲気であれば良く、例えば、窒素、希ガス等の不活性ガス雰囲気や水素ガスなどの還元性雰囲気を採用できる。
- [0024] 例えば、不活性ガス、水素ガス、これらの混合ガスなどを2ml/分〜500ml/分程度、好ましくは、20ml/分〜100ml/分程度のガス流量で流通させながら熱処理を行えばよいが、この様な条件に限定されるものではない。
- [0025] 熱処理温度は、200〜600℃程度とすることが好ましく、250〜350℃程度とすることがより好ましい。この様な比較的低い温度で熱処理を行うことによって、第三成分元素の成長を抑制して、微細な状態で均一に分散させることができる。
- [0026] 尚、熱処理の際の昇温速度については、特に限定的ではないが、急激な加熱を避けるために、10℃/時〜200℃/時程度、好ましくは、50℃/時〜100℃/時程度の昇温速度が適切である。
- [0027] 熱処理時間については、特に限定的ではないが、通常、上記した温度範囲に、10分〜5時間程度、好ましくは1時間〜3時間程度保持すればよい。
- [0028] (3) 第二担持工程
次いで、上記した方法で第三成分元素を担持させた担体に、白金とルテニウムを同時に担持させる。
- [0029] 白金とルテニウムを担持させる方法としては、第一担持工程で得られた担持体に白金とルテニウムを付着させた後、非酸化性雰囲気下で熱処理を行えばよい。
- [0030] 第一担持工程で得られた担持体に白金とルテニウムを付着させる方法については

、特に限定的ではないが、第一担持工程と同様に、白金とルテニウムを含む溶液中に導電性担体を浸漬する方法によれば、これらの元素を効率良く付着させることができる。

- [0031] 白金とルテニウムを含む溶液としては、白金を含む化合物とルテニウムを含む化合物を均一に溶解させた溶液を使用すればよい。
- [0032] 溶媒としては、第一担持工程と同様に、水のほか、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、シクロヘキサン、アセトン、 γ -ブチルラクトン、ジクロロメタン、酢酸メチル、トルエン、アセトニトリル等の各種有機溶媒を用いることが可能である。また、これらの混合溶媒を用いても良い。
- [0033] 白金を含む化合物としては、ヘキサクロロ白金酸、ヘキサクロロ白金(IV)酸ナトリウム、ヘキサヒドロキソ白金(IV)酸ナトリウム、テトラクロロ白金(II)酸カリウム、トリス(エチレンジアミン)白金塩化物、ヘキサアンミン白金塩化物、クロロペンタアンミン白金塩化物、クロロトリスアンミン白金塩化物、ヘキサクロロ白金酸アンモニウム、シス-ジクロロビス(ピラジン)白金、シス-ジクロロビス(4,4'-ビピリジン)白金、シス-ジクロロビス(ピリジン)白金、トリクロロ(ピラジン)白金酸、トリクロロ(4,4'-ビピリジン)白金酸、トランス-ジクロロジアンミン白金、ジニトロジアンミン白金、白金ニトロアンミンエトキシド、四価白金アンミン溶液、ヘキサヒドロキソ白金酸、テτραニトロ白金酸カリウム、ビス(オキサラト)白金酸カリウム、1,5-シクロオクタジエンジメチル白金等を例示でき、ルテニウムを含む化合物としては、塩化ルテニウム、ヘキサアンミンルテニウム塩化物、ヘキサクロロルテニウム酸カリウム、ヘキサクロロルテニウム酸カリウム、シス-ジクロロ(2,2-ビピリジン)ルテニウム、トリス(2,2-ビピリジン)ルテニウム塩化物、トリス(1,10-フェナントロリン)ルテニウム塩化物、クロロペンタアンミンルテニウム塩化物、アセチルアセトンルテニウム、トリス(ジアミン)ルテニウム塩化物、(ピラジン)ルテニウム塩化物、(4,4'-ビピリジン)ルテニウム塩化物、(4,4'-ビピリジン)ルテニウム六フッ化リン酸塩、硝酸ルテニウム、ルテニウムレッド、ドデカカルボニル3ルテニウム、ビス-シクロペンタジエニルルテニウム等を例示できる。具体的に用いる化合物は、使用する溶媒の種類に応じて、適宜選択すればよい。
- [0034] 白金を含む化合物とルテニウムを含む化合物の濃度については、特に限定はない

が、通常、白金とルテニウムの金属分の合計濃度として、1〜10重量％程度の範囲内において、効率良く付着させることができる。

[0035] 白金を含む化合物とルテニウムを含む化合物の割合は、白金金属量100重量部に対して、ルテニウム金属量として、25〜105重量部程度とすることが好ましく、25〜55重量部程度とすることがより好ましい。

[0036] 上記した方法で白金とルテニウムを含む溶液中に担体を浸漬し、十分に攪拌して担体を均一に分散させた後、溶媒を除去し、次いで、非酸化性雰囲気下において熱処理を行うことによって、本発明の触媒を得ることができる。

[0037] 溶媒の除去方法については、上記した第一担持工程と同様でよい。

[0038] 熱処理温度についても、第一担持工程と同様でよく、200〜600℃程度とすることが好ましく、250〜350℃程度とすることがより好ましい。その他の加熱条件についても、第一担持工程と同様とすればよい。

[0039] アノード触媒

上記した方法によれば、白金、ルテニウム及び第三成分元素からなる触媒金属成分が、導電性担体上に、均質に高分散に担持された触媒を得ることができる。

[0040] 本発明の触媒では、第三成分元素の量は、白金金属とルテニウム金属の合計量100重量部に対して、10〜150重量部程度とすることが好ましく、10〜45重量部程度とすることがより好ましい。第三成分元素量をこの様な範囲とすることによって、良好な触媒性能を発揮することができる。

[0041] また、白金、ルテニウム及び第三成分元素からなる触媒金属成分の担持量については、特に限定的ではないが、通常、導電性担体100重量部に対して、白金、ルテニウム及び第三成分元素の合計金属量として、25〜400重量部程度とすればよく、65〜150重量部程度とすることが好ましい。

[0042] 上記した二工程からなる担持方法によれば、三種類の触媒金属成分を一回の処理工程で担持させる場合と比較して、担持される触媒金属成分の比表面積が非常に大きくなり、微細な触媒金属成分が均質に高分散した状態となる。この様な触媒は、固体高分子形燃料電池用アノード触媒として優れた活性を示し、特に、一酸化炭素酸化特性やメタノール酸化特性に優れた性能を発揮できる。

[0043] 本発明方法によれば、白金、ルテニウム及び第三成分元素を含む触媒としては従来の製造方法では得ることができなかった、触媒金属成分の比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ 以上という非常に微細な触媒金属成分を含む触媒とすることができる。特に、比較的低温で熱処理することによって触媒金属成分の比表面積を大きくすることができ、 $60\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 程度という従来にない比表面積の非常に大きい触媒金属成分を担持した触媒とすることができる。更に、適切に製造条件を制御することによって、より比表面積を大きくすることも可能である。この様な触媒は、固体高分子形燃料電池用アノード触媒として、優れた活性を示し、特に、一酸化炭素酸化特性やメタノール酸化特性に優れた性能を発揮するものとなる。尚、この場合の触媒金属成分の比表面積は、ストリッピングボルタメトリー法により一酸化炭素吸着量を求め、算出した値である。

[0044] また、本発明の触媒では、白金、ルテニウム及び第三成分元素からなる触媒金属成分は、凝集することなく、微細な状態で均質に担持されており、例えば、透過電子顕微鏡写真より粒子径を求めた場合に、80%以上の触媒金属成分が $2\text{nm}\sim 5\text{nm}$ の範囲内となるような微細な状態で分散した触媒を得ることができる。

[0045] 以上の通り、本発明の触媒は、従来の方法で得られた触媒と比較して、触媒金属成分の比表面積が大きく、微細な触媒金属成分が均質に高分散した状態であり、固体高分子形燃料電池用アノード触媒として優れた触媒性能を発揮する。特に、一酸化炭素、メタノール等に対する酸化性能が良好である。よって、本発明のアノード触媒を用いた固体高分子形燃料電池は、各種改質ガスなどの一酸化炭素を含む燃料や液体メタノールを燃料とする場合においても、良好な性能を発揮できる。

[0046] 本発明触媒を用いる固体高分子形燃料電池の構造については特に限定はなく、本発明触媒をアノード触媒として用いること以外は、公知の燃料電池と同様とすればよい。

発明の効果

[0047] 本発明によれば、白金、ルテニウム及び第三成分元素からなる触媒金属成分が、導電性担体上に、均質に高分散に担持された触媒を得ることができる。

[0048] 本発明の触媒は、固体高分子形燃料電池用アノード触媒として優れた触媒性能を

示し、特に、一酸化炭素、メタノール等に対する酸化性能が良好である。

図面の簡単な説明

[0049] [図1]実施例8で得られた触媒の透過電子顕微鏡写真の電子データをプリントアウトした図面。

[図2]比較例8で得られた触媒の透過電子顕微鏡写真の電子データをプリントアウトした図面。

発明を実施するための最良の形態

[0050] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0051] 実施例1

塩化チタンをチタン金属量として100mg含有するエタノール溶液1000ml中に、カーボンブラック(商品名VulcanXC72R、キャボットコーポレーション社製、比表面積:230m²/g)を500mg添加し、十分に攪拌して均一に分散させ、その後攪拌下に55℃に加熱してエタノールを揮発させて除去した。次いで、水素ガスを50ml/分の流量で流通させながら、上記した方法で得た残留物を300℃で3時間加熱して、カーボンブラック上にチタンを担持させた。

[0052] 次いで、1,5-シクロオクタジエンジメチル白金を、白金金属量として317.7mg含有するシクロヘキサン溶液300mlと、塩化ルテニウムをルテニウム金属分として82.3mg含有するエタノール溶液40mlを混合し、この混合溶液中に、上記したチタン担持カーボンを添加し、十分に攪拌して均一に分散させた後、攪拌下に55℃に加熱して溶媒を揮発させて除去した。次いで、水素ガスを50ml/分の流量で流通させながら、上記した方法で得た残留物を300℃で3時間加熱することにより、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びチタンを担持させた。

[0053] 得られた担持物について、ストリッピングボルタンメトリー測定をおこない、一酸化炭素酸化ピーク電位を求めた。具体的には、上記担持物をカーボン基板上にナフィオン樹脂(商標名、デュポン社製)で固定した電極を用い、25℃の0.5mol/lH₂SO₄からなる電解液中において、該電極を0.05V(vs標準水素電位)に保持しながら、5分間一酸化炭素を吹き込み、触媒金属成分の表面に一酸化炭素を完全に吸着させた。その後、電解溶液中の過剰一酸化炭素を除去するために10分間アルゴンガス

でパージし、20mV／秒の速度で0.05～0.8Vまで電位を掃引して一酸化炭素酸化ピーク電位を測定した。更に、この測定結果に基づいて、一酸化炭素酸化に相当する電気量を一酸化炭素酸化ピーク面積より求め、これを触媒に直接吸着している一酸化炭素単分子層の酸化に必要なクーロン電気量($420 \mu\text{C cm}^{-2}$)で割ることにより触媒金属成分の比表面積を算出した。

[0054] また、サイクリックボルタンメトリーにより、0.05～0.8Vまで1mV／秒で電位を掃引して、0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を求めた。結果を下記表1に示す。

[0055] 実施例2

実施例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化バナジウムをバナジウム金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びバナジウムを担持させた。

[0056] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0057] 実施例3

実施例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化クロムをクロム金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びクロムを担持させた。

[0058] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0059] 実施例4

実施例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化ジルコニウムをジルコニウム金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びジルコニウムを担持させた。

[0060] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0061] 実施例5

実施例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化ニオブをニオブ金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びニオブを担持させた。

[0062] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0063] 実施例6

実施例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化モリブデンをモリブデン金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びモリブデンを担持させた。

[0064] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0065] 実施例7

実施例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化タングステンをタングステン金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びタングステンを担持させた。得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0066] 実施例8

実施例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化タンタルをタンタル金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、実施例1と

同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びタンタルを担持させた。得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0067] 実施例9

実施例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化タンタルをタンタル金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用い、1,5-シクロオクタジエンジメチル白金のシクロヘキサン溶液に代えて、塩化白金酸を白金金属量として317.7mg含有するシクロヘキサン溶液300mlを用いること以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びタンタルを担持させた。

[0068] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0069] 実施例10

実施例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化タンタルをタンタル金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用い、塩化ルテニウムのエタノール溶液に代えて、硝酸ルテニウムをルテニウム金属量として82.3mg含有するエタノール溶液40mlを用いること以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びタンタルを担持させた。

[0070] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0071] 比較例1

1,5-シクロオクタジエンジメチル白金を、白金金属量として317.7mg含有するシクロヘキサン溶液300mlと、塩化ルテニウムをルテニウム金属量として82.3mg含有するエタノール溶液40mlと、塩化チタンをチタン金属分として100mg含有するエタノール溶液1000mlを混合し、この混合溶液中に、実施例1で用いたものと同様のカーボンブラックを500mg添加し、攪拌しながら、55℃に加熱して溶媒を揮発させて

除去した。

[0072] 次いで、水素ガスを50ml／分の流量で流通させながら、上記した方法で得た残留物を300℃で3時間加熱して、カーボンブラック上に白金、ルテニウム及びチタンを担持させた。

[0073] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0074] 比較例2

比較例1で用いた塩化チタンを含有するエタノール溶液に代えて、塩化バナジウムをバナジウム金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、比較例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びバナジウムを担持させた。

[0075] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0076] 比較例3

比較例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化クロムをクロム金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、比較例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びクロムを担持させた。

[0077] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0078] 比較例4

比較例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化ジルコニウムをジルコニウム金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、比較例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びジルコニウムを担持させた。

[0079] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一

酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0080] 比較例5

比較例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化ニオブをニオブ金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、比較例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びニオブを担持させた。

[0081] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0082] 比較例6

比較例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化モリブデンをモリブデン金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、比較例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びモリブデンを担持させた。

[0083] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0084] 比較例7

比較例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化タングステンをタングステン金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、比較例1と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びタングステンを担持させた。

[0085] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0086] 比較例8

比較例1で用いた塩化チタンのエタノール溶液に代えて、塩化タンタルをタンタル金属量として100mg含有するエタノール溶液1000mlを用いること以外は、比較例1

と同様にして、カーボンブラック上に、白金、ルテニウム及びタンタルを担持させた。

[0087] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0088] 比較例9

1,5-シクロオクタジエンジメチル白金を、白金金属量として317.7mg含有するシクロヘキサン溶液300mlと、塩化ルテニウムをルテニウム金属量として82.3mg含有するのエタノール溶液40mlを混合し、この混合溶液中に、実施例1で用いたものと同様のカーボンブラックを500mg添加し、十分に攪拌して均一に分散させた後、攪拌しながら55℃に加熱して溶媒を揮発させて除去した。次いで、水素ガスを50ml／分の流量で流通させながら、上記した方法で得た残留物を300℃で3時間加熱して、カーボンブラック上に白金及びルテニウムを持させた。

[0089] 得られた担持物について、実施例1と同様にして、触媒金属成分の比表面積、一酸化炭素酸化ピーク電位、及び0.5V(vs標準水素電位)におけるメタノール酸化電流密度を測定した。結果を下記表1に示す。

[0090] [表1]

実施例及び 比較例	第3成分	ストリップングボルタモグラムよ り求めた比表面積 (m ² /g)	一酸化炭素酸化ピーク電位 (vs 水素標準電位) (V)	0.5V (vs 水素標準電位) におけるメタノール酸化 電流密度 (mA/mg)
実施例 1	Ti	296	0.515	72
比較例 1		34	0.575	2
実施例 2	V	64	0.558	13
比較例 2		23	0.579	1
実施例 3	Cr	306	0.522	73
比較例 3		52	0.605	4.7
実施例 4	Zr	82	0.519	68
比較例 4		27	0.56	1.3
実施例 5	Nb	129	0.523	58
比較例 5		43	0.567	3.2
実施例 6	Mo	152	0.506	75
比較例 6		36	0.582	4.6
実施例 7	W	65	0.511	15
比較例 7		26	0.558	1.3
実施例 8	Ta	323	0.526	145
実施例 9		252	0.526	61
実施例 10		246	0.533	128
比較例 8		48	0.576	20
比較例 9	なし	38	0.591	18

[0091] 以上の結果から明らかなように、実施例1〜10の方法で得られた触媒は、いずれも、白金、ルテニウム及び第三成分元素の三種類の成分を一回の工程で担持させて得られた比較例の触媒と比べて、触媒金属成分の比表面積が大きく、一酸化炭素酸化ピーク電位が低い値であった。

[0092] 一酸化炭素ピーク電位とは、一酸化炭素を酸化し、除去する電位を意味するものである。よって、上記結果から、実施例の各触媒は、比較例の触媒と比較して、一酸化炭素が存在する条件下においても触媒性能の低下が少なく、改質ガスなどの一酸化炭素を含む燃料を有効に利用できるものであることが判る。

[0093] また、0.5Vにおけるメタノール酸化電流密度とは、実際に使用すると考えられる電圧域内である0.5Vにおいて取り出すことができる電流密度を示すものである。実施例の各触媒は、同一の第三成分を用いた比較例の触媒と比べて、メタノール酸化電流密度が高い値であり、メタノールを燃料として有効に利用できるものであることが判る。

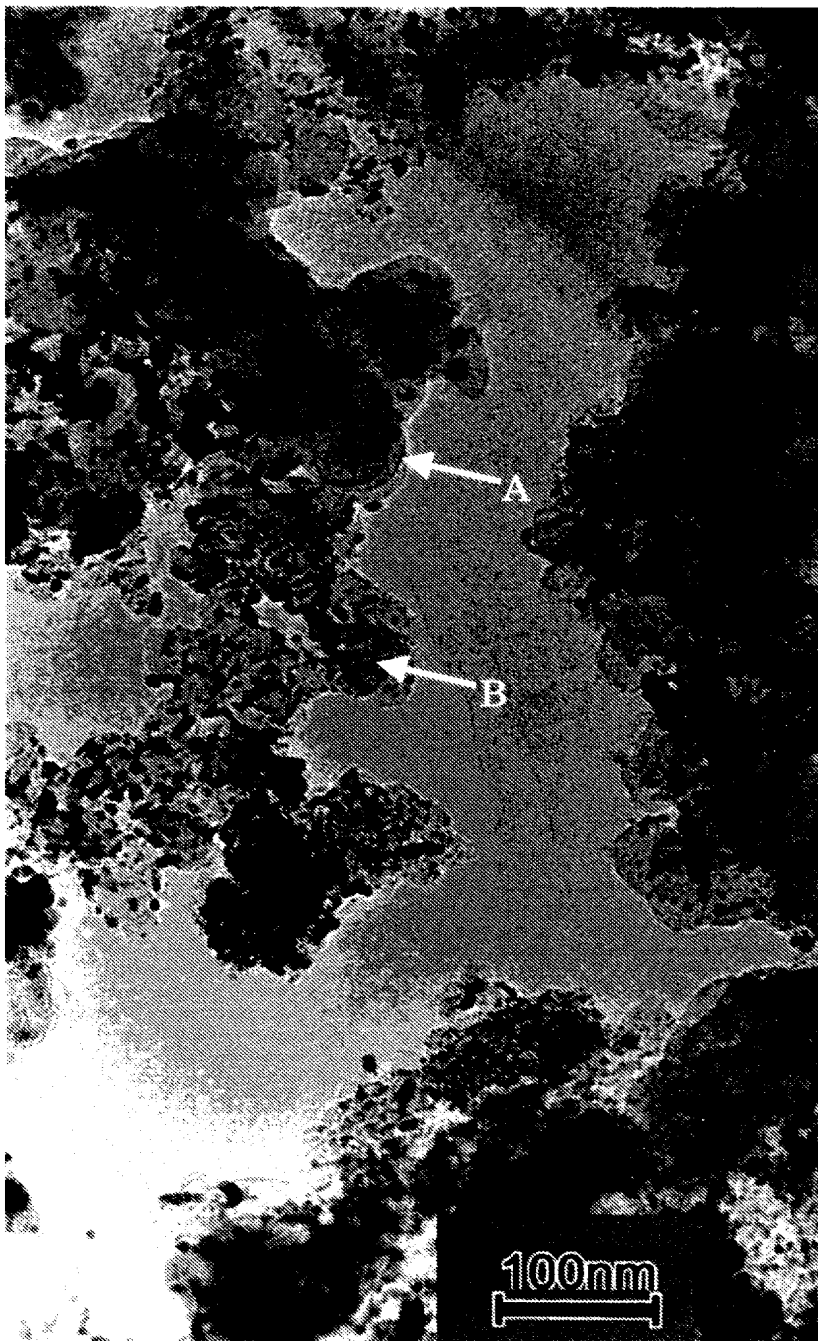
[0094] 上記した触媒の中で、実施例8及び比較例8で得られた各触媒の透過電子顕微鏡

写真の電子データをプリントアウトした図面をそれぞれ、図1と図2に示す。これらの図面において、記号Aで示したぼんやりと影のように見える部分がカーボン担体であり、記号Bで示したはっきりとした黒点が触媒金属成分である。また、図2の記号Cで示した部分は、金属成分の凝集体である。これらの顕微鏡写真を印刷した図面から判るように、実施例8の触媒では、2～5nm程度の微細な触媒金属成分が担体上に非常に高分散に担持されているのに対して、比較例8の触媒では、10nm程度の触媒成分やそれらの凝集体が、担体上に多く担持されている。

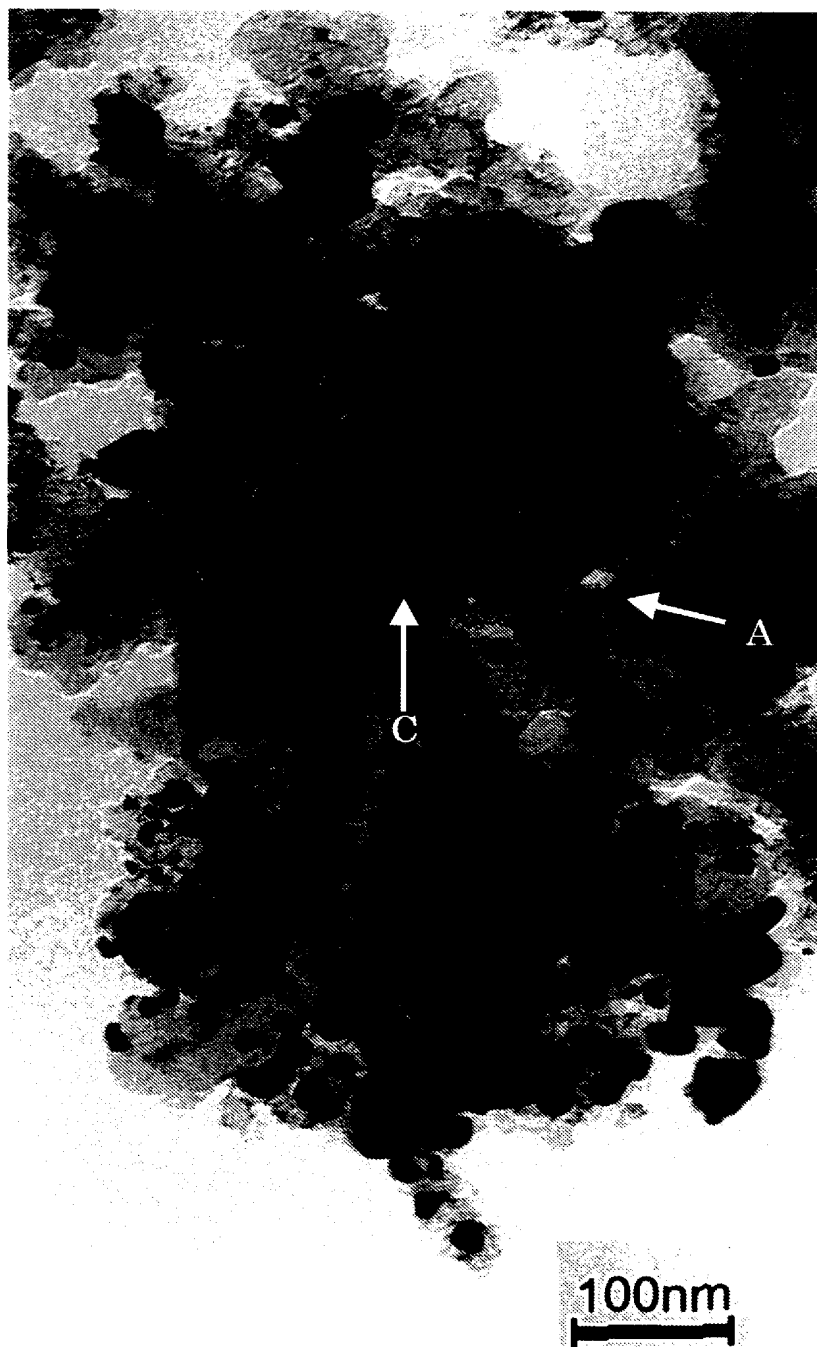
請求の範囲

- [1] 周期律表の4族に属する元素、5族に属する元素及び6族に属する元素から選ばれた少なくとも一種の元素を導電性担体に付着させた後、非酸化性雰囲気下において熱処理する第一担持工程と、
第一担持工程で得られた担持体に、白金及びルテニウムを付着させた後、非酸化性雰囲気下において熱処理する第二担持工程を含む
固体高分子形燃料電池用アノード触媒の製造方法。
- [2] 第一担持工程及び第二担持工程における熱処理温度が、それぞれ200〜600℃である請求項1に記載の方法。
- [3] 請求項1の方法によって得られた、導電性担体上に、触媒金属成分として、白金、ルテニウム、並びに周期律表の4族に属する元素、5族に属する元素及び6族に属する元素から選ばれた少なくとも一種の元素を担持させてなる固体高分子形燃料電池用アノード触媒。
- [4] 導電性担体上に、触媒金属成分として、白金、ルテニウム、並びに周期律表の4族に属する元素、5族に属する元素及び6族に属する元素から選ばれた少なくとも一種の元素を担持させてなる触媒であって、該触媒金属成分の比表面積が、 $60\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用アノード触媒。
- [5] 請求項3のアノード触媒を含む固体高分子形燃料電池。
- [6] 請求項4のアノード触媒を含む固体高分子形燃料電池。

[図1]



[[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M4/88, 4/86, 4/90, 4/92, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/86-4/98

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-532833 A (Johnson Matthey PLC.), 02 October, 2002 (02.10.02), Claims; examples 1 to 7; comparative example 1 & WO 00/35037 A1 & EP 1155465 A	1-3, 5, 6 4
Y A	JP 4-358540 A (Johnson Matthey PLC.), 11 December, 1992 (11.12.92), Claim 13; Par. Nos. [0011] to [0014] & EP 450849 A3 & US 5068161 A1	4 1
X	JP 2001-167770 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 22 June, 2001 (22.06.01), Claims 10, 11, 13 to 17; page 9, lines 1 to 11 & US 6528201 B1	1-3, 5, 6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 June, 2005 (02.06.05)

Date of mailing of the international search report

21 June, 2005 (21.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003736

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-173626 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 23 June, 2001 (23.06.01), & US 2003/129477 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M4/88, 4/86, 4/90, 4/92, 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M4/86-4/98

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-532833 A (ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー) 2002.10.02, 請求の範囲、例1-7、 比較例1 & WO 00/35037 A1 & EP 1155465 A	1-3, 5, 6 4
Y A	JP 4-358540 A (ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー) 1992.12.11, 請求項13、 【0011】-【0014】 & EP 450849 A3 & US 5068161 A1	4 1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.2005

国際調査報告の発送日

21.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9275

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-167770 A (日本電池株式会社) 2001.06.22, 請求項10, 11, 13-17、第9頁第1行~第11行 & US 6528201 B1	1-3, 5, 6
A	JP 2001-173626 A (日本電池株式会社) 2001.06.23, & US 2003/129477 A1	1-6